

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-204105

(43)Date of publication of application : 25.07.2000

(51)Int.Cl.

C08F 2/20

C08F 14/06

(21)Application number : 11-009301

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 18.01.1999

(72)Inventor : HIRAMATSU KEN
SAKAGUCHI KOJI
UCHIDA YOSHIHARU

(54) PRODUCTION OF VINYL CHLORIDE-BASED POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject polymer with keeping high polymer productivity, excellent in a plasticizer-absorbing capacity, including few fish eyes and useful for electric wire coatings, etc., by specifying a control for required agitating power and an input timing of a dispersant.

SOLUTION: In carrying out a suspension polymerization by using (A) a vinyl chloride-based monomer in an aqueous medium, (B) an oil-soluble initiator and (C) a dispersant, this production of a vinyl chloride-based polymer, comprises (1) a process for pre-charging the ingredient A into a polymerization device and (2) a process for charging hot water adjusted to 40-80° C after deaeration. In the said two processes, a required agitation power per 1 m3 content volume of the polymerization device is adjusted to 0.1-0.3 kW/m3 until at least 60 wt.% of the predetermined hot water to be added is charged, thereafter, the required agitation power is adjusted to 0.8-1.5 kW/m3 until the whole of the predetermined hot water is charged. It is preferable to use a partially saponified polyvinyl acetate, etc., having 70-85% degree of saponification and 1,500-2,500 average degree of polymerization as the ingredient C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-204105

(P 2 0 0 0 - 2 0 4 1 0 5 A)

(43) 公開日 平成12年7月25日 (2000. 7. 25)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C08F 2/20		C08F 2/20	4J011
14/06		14/06	4J100

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全7頁)

(21) 出願番号 特願平11-9301

(22) 出願日 平成11年1月18日 (1999. 1. 18)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 平松 謙

兵庫県三木市志染町青山5丁目19-11

(72) 発明者 阪口 浩司

兵庫県高砂市高砂町沖浜町3-4-33

(72) 発明者 内田 佳治

兵庫県神戸市垂水区塩屋町6丁目31-17

三青荘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩化ビニル系重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高い重合生産性を維持しながら軟質樹脂としての重要要求特性である可塑剤吸収能力を向上させ、フィッシュアイを低減する。

【解決手段】 VCM、温水の順に逐次仕込みする高生産性仕込み処方において温水仕込み途中の攪拌所要動力を小さくする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩化ビニル系単量体を水性媒体中で、油性開始剤、分散剤を用いて懸濁重合させるに際し、

(1) 塩化ビニル系単量体を予め重合機に仕込み、

(2) 次いで脱気後予め40～80℃に調節された温水を仕込む工程からなる塩化ビニル系重合体の製造方法であって、工程(2)で仕込む所定温水量のうち少なくとも60重量%を仕込み終えるまでの間、重合機内容量1m³あたりの攪拌所要動力を0.1kW/m³以上0.3kW/m³未満に調節し、その後、所定温水量の全量を仕込み終えるまでの間、攪拌所要動力を0.8kW/m³以上1.5kW/m³未満となるよう調節することを特徴とする塩化ビニル系重合体の製造方法。

【請求項2】 前記分散剤として、(a) 鹸化度が70～85%、平均重合度が1500～2500である部分鹸化ポリ酢酸ビニル、(b) 鹸化度が33～70%、平均重合度が200～1000である部分鹸化ポリ酢酸ビニル、(c) 2重量%水溶液の20℃における粘度が20～20000mPa・secであるヒドロキシプロポキシメチルセルロース、(d) 平均分子量が400～500万であるポリエチレンオキサイドの少なくとも4種を用いることを特徴とする請求項1記載の塩化ビニル系重合体の製造方法。

【請求項3】 前記分散剤 (a) 鹸化度が70～85%、平均重合度が1500～2500である部分鹸化ポリ酢酸ビニル、及び (d) 平均分子量が400～500万であるポリエチレンオキサイドを前記工程(2)の途中に仕込み、次いで前記分散剤 (b) 鹸化度が33～70%、平均重合度が200～1000である部分鹸化ポリ酢酸ビニル、及び (c) 2重量%水溶液の20℃における粘度が20～20000mPa・secであるヒドロキシプロポキシメチルセルロースを前記工程(2)終了後に仕込むことを特徴とする請求項2記載の塩化ビニル系重合体の製造方法。

【請求項4】 前記分散剤として、(a) 鹸化度が70～85%、平均重合度が1500～2500である部分鹸化ポリ酢酸ビニル0.02～0.15重量部、(b) 鹸化度が33～70%、平均重合度が200～1000である部分鹸化ポリ酢酸ビニル0.008～0.08重量部、(c) 2重量%水溶液の20℃における粘度が20～20000mPa・secであるヒドロキシプロポキシメチルセルロース0.001～0.05重量部、(d) 平均分子量が400～500万であるポリエチレンオキサイド0.001～0.05重量部、を用いることを特徴とする請求項2または3記載の塩化ビニル系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は塩化ビニル系重合体の製造方法に関するものであり、詳細には高い重合生産

性を維持しながら、可塑剤の吸収能力に優れ、かつフィッシュアイが少ない塩化ビニル系重合体を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 塩化ビニル系樹脂は安価でかつ品質バランスに優れているため、軟質分野、硬質分野等種々の広範な分野で利用されている熱可塑性樹脂であり、その用途として例えば軟質分野では電線被覆、ラップフィルム、シート等、硬質分野ではパイプ、窓枠、フィルム等が挙げられる。材料としての塩化ビニル系樹脂は安価なことが必須である汎用樹脂であるが、性能面でも種々の特性が要求され、例えば前述の硬質用途分野における製品では強度や寸法安定性、易加工性等が挙げられる。

【0003】 一方軟質用途分野においては、塩化ビニル系樹脂を可塑性加工を容易にするとともに製品に柔軟性を与える目的で、樹脂100重量部に対しておよそ30重量部以上、典型的には40～100重量部の可塑剤が添加される。このように大量の可塑剤を用いることから、軟質向けの樹脂としては該可塑剤が素早く樹脂内部に吸収され、いわゆるドライアップ状態となることが求められる。特に近年、フィルムやシート製品から可塑剤が抜け出すいわゆるブリードアウトや、その結果これらの製品と接触している材料への可塑剤の移行を低減させる目的で、より分子量の高い可塑剤が用いられる傾向にあることから、樹脂内部への可塑剤の吸収は加工メーカーにとって一層重要な問題となってきた。これは、低分子従って低粘度の可塑剤の場合に比べて、このような高分子量可塑剤ではその粘度が高く、樹脂への吸収が困難なためである。

【0004】 さらにフィルムやシートではこれら製品の表面が均一でなくてはならず、特にフィッシュアイと呼ばれる表面のブツの発生は品質にとって致命的となるため絶対に避けなければならない。フィッシュアイとなる粒子に関しては様々な考察がなされているが、まず問題となるのが、①重合時に生じるスケール成分によるもの、②コンタミ等による樹脂以外の異物、である。これらはいわゆる永久フィッシュアイと呼ばれ、混練時間を長くしても消失しない場合が多い。これまでに開示されている方法は、このような観点からフィッシュアイを改善するという内容のものが多いが、本発明は、このようなスケールやコンタミ成分を解消することを目的としたものではなく、重合生成物そのものをフィッシュアイになり難い構造とすることを狙ったものである。

【0005】 軟質向け樹脂に対するこれらの要求特性すなわち可塑剤の吸収能力及びフィッシュアイについて簡単に整理すると、1) より低温かつ短時間で樹脂に可塑剤が吸収され、ドライアップ状態となること、2) ロール等による混練時、より短時間でフィッシュアイ状物が消失し、均一な製品表面が得られること、と言うことができる。このような要求特性を改良するために当業者の

間では様々な工夫がなされてきており、これまでに開示された技術にも数多く見ることができる。例えば、特開平 8-3206 号公報には、低重合度かつ低鹼化度の部分鹼化ポリ酢酸ビニルと特定のヒドロキシプロポキシメチルセルロースを併用する方法、特開平 7-179507 号公報には、低重合度、低鹼化度の PVA を用いて重合を開始し、ある程度重合反応が進んでから比較的高鹼化度、高重合度の PVA を添加する方法、特開平 8-120007 号公報には、比較的高鹼化度の PVA と特定の界面活性剤及び特定の高級脂肪酸を併用する方法、等が挙げられている。

【0006】これらに共通する技術思想を推測すると、低ケン化度 PVA や HPMC、特定の界面活性剤による界面活性作用により水中での単量体油滴の分散性を高め、特に初期単量体油滴の合一及び再分散頻度を高めることにポイントがあると思われる。このように初期単量体油滴の合一／再分散頻度を高めることによって PVC 最終粒子内部の多孔性が上がり、さらに単量体油滴間での油性開始剤濃度のばらつきとともに PVC 最終粒子間のばらつきも減少し、可塑剤を吸収し易く、かつ溶解し易い構造となることが知られている。

【0007】他方、先にも述べたように塩化ビニル系樹脂は汎用樹脂であり、当業者にとってその製造コスト競争力は品質以上に重要な課題であると言っても過言ではなく、当業者間では重合機単位容量、単位期間あたりの出来高、一般には重合機 1 m^3 、1 ヶ月あたりの出来高 $\text{t}/\text{m}^3 \cdot \text{M}$ を重合生産性と呼び、この重合生産性アップが永遠の課題と言って良い状況にある。

【0008】バッチ方式で製造される PVC の製造コストを下げるための方策としては、1 バッチあたりの単量体仕込み量をできるだけ増やす、開始剤を増量して重合時間を短縮する、他種々挙げられる。これらの方法はそれぞれ、収量を多くする、直接的な重合時間を減らす、ことによるものである。一方、水中に単量体を油滴として分散安定化してから重合を行なう懸濁重合においてはその油滴の分散安定化が非常に重要であり、単量体の水に対する割合が増えれば当然不安定な方向となる。また開始剤を増量すると、重合初期の不安定な状態であまりにも速く重合が進行することになる。従ってこれら 2 法にも自ずと限界がある。

【0009】他方、PVC の製造に関わる時間としては前述の直接重合時間以外にも、重合機の洗浄に要する時間、主副原料の仕込みに要する時間、所定重合温度まで昇温するのに要する時間、未反応単量体を除去するのに要する時間、等が挙げられ、これらの合計時間がいわゆるサイクル時間と呼ばれるものである。そこでこのサイクル時間のうち、直接重合時間以外、言わば重合外時間の短縮も非常に重要であり、特に全サイクル時間が短縮される傾向にある昨今の状況下では、例えば昇温時間を分単位で短縮するだけで生産性に大きく影響する。

【0010】従来 PVC の製造は、重合機に仕込んだ水に塩化ビニル系単量体を仕込み、昇温して重合を開始する方法が主流であった。この方法では単量体の仕込み開始直後から、単量体油滴が水中に分散され、重合の安定化と言う面では優れていたが、主副原料仕込み終了後の内温はせいぜい大気温と同程度であり、所定重合温度まで昇温するのに非常に時間がかかるという欠点があった。

【0011】そこでこのような昇温時間を短縮する目的で、塩化ビニル系単量体を先に仕込み、続いて脱気された温水を仕込むことにより昇温時間を短縮して生産性を上げる方法（以下温水後仕込み法と記す）が提案されている。この方法では、仕込む温水の温度によって温水仕込み終了時点の内温をある程度調節することが可能となり、究極的には仕込み終了時点での内温を所定重合温度付近にすることによって実質的に昇温時間をなくすることも可能である。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら一般にこの仕込み方法では重合が不安定となり易いことが知られており、発明者らの検討でも重合安定性は必ずしも満足できるものではなかった。以上のように、重合生産性と重合安定性は相反する作用を示す傾向にあり、特に温水後仕込みによる高生産性を狙う場合の重合安定性の確保は大きな技術課題であった。

【0013】

【課題を解決するための手段】発明者らはこのような実状に鑑み上記課題を克服するために鋭意検討を重ねた結果、攪拌所要動力の制御や分散剤の仕込み時期を工夫することで高生産性を目的とした温水後仕込み法における重合を安定化し得る方法をみだし、本発明を完成するに到った。

【0014】すなわち本発明は、塩化ビニル系単量体を水性媒体中で、油性開始剤、分散剤を用いて懸濁重合させるに際し、(1) 塩化ビニル系単量体を予め重合機に仕込み、(2) 次いで脱気後予め $40 \sim 80^\circ\text{C}$ に調節された温水を仕込む工程からなる塩化ビニル系重合体の製造方法であって、工程 (2) で仕込む所定温水量のうち少なくとも 60 重量% を仕込み終えるまでの間、重合機内容量 1 m^3 あたりの攪拌所要動力を $0.1\text{ kW}/\text{m}^3$ 以上 $0.3\text{ kW}/\text{m}^3$ 未満に調節し、その後、所定温水量の全量を仕込み終えるまでの間、攪拌所要動力を $0.8\text{ kW}/\text{m}^3$ 以上 $1.5\text{ kW}/\text{m}^3$ 未満となるよう調節することを特徴とする塩化ビニル系重合体の製造方法を内容とする。

【0015】なお、本発明で言う塩化ビニル系単量体とは、塩化ビニル単量体または塩化ビニルと共重合可能な単量体と塩化ビニル単量体の混合物を意味する。また、本発明で言うところの分散剤とは、水溶性高分子懸濁分散安定剤を意味する。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。攪拌所要動力の制御は攪拌回転数の変更によるのが一般的かつ現実的であり、本発明における攪拌所要動力制御もこの方法により行なった。

【0017】本発明では脱気後予め40～80℃に調節された温水を用いる。この温度が40℃未満であると、仕込み終了時点での内容液温度が低いために所定重合温度まで昇温するのに時間がかかり、生産性向上効果が低い。またこの温度が80℃を越えると、初期重合速度があまりにも速すぎて不安定となる。

【0018】次に本発明では、工程(2)の開始から仕込む所定温水量のうち少なくとも60重量%を仕込み終えるまでの間、重合機内容量1m³あたりの攪拌所要動力を0.1kW/m³以上0.3kW/m³未満に調節し、その後、所定温水量の全量を仕込み終えるまでの間、攪拌所要動力を0.8kW/m³以上1.5kW/m³未満となるように調節する。この前段階での攪拌所要動力が0.1kW/m³未満であると攪拌による分散が弱く、初期の合一/再分散頻度が低くなるため、生成PVCの粒子間ばらつきが生じ易くなる。逆に攪拌所要動力が0.3kW/m³を越えると攪拌による分散が強すぎて粒度分布が広がったり、重合が不安定になる。また、後段階での攪拌所要動力が0.8kW/m³未満であると生成した初期PVC粒子が凝集し易く、逆に1.5kW/m³を越えると生成PVC粒子の粒度分布が著しく広がって微粉が増加したり、缶壁スケールが多く発生する上に消費電力の面からも不経済である。

【0019】次に本発明では、仕込み温水量が所定温水量の60重量%を越え、全量を仕込み終えるまでの間に攪拌所要動力を変化させる。所定温水量の60重量%未満で所要動力を変化させると重合が不安定になり、また、全量を仕込み終えた後に所要動力を変化させると粒径が過大となったり、粒度分布が広がったりする傾向にある。

【0020】本発明における分散剤は、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、酢酸ビニル-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、ゼラチン、デンプン、ポリエチレンオキサイド等、公知のものを一種あるいは二種以上組み合わせて用いることができる。この内、可塑剤の吸収能力向上及びフィッシュアイ低減効果が著しいという点で、(a) 鹸化度が70～85%、平均重合度が1500～2500である部分鹸化ポリ酢酸ビニル、(b) 鹸化度が33～70%、平均重合度が200～1000である部分鹸化ポリ酢酸ビニル、(c) 2重量%水溶液の20℃における粘度が20～20000mPa・secであるヒドロキシプロポキシメチルセルロース、及び(d) 平均分子量が400～

500万であるポリエチレンオキサイドを組み合わせて使用するのが好ましい。また、これら分散剤の使用量としては、(a) 0.02～0.15重量部、(b) 0.008～0.08重量部、(c) 0.001～0.05重量部、(d) 0.001～0.05重量部が好ましい。

【0021】さらに本発明における分散剤仕込みタイミングは任意に設定することができ、例えば塩化ビニル系単量体の仕込み前に全量を仕込む方法、塩化ビニル系単量体の仕込みが終了し温水を仕込む直前に全量を仕込む方法、あるいは温水仕込み途中に並行して全量仕込む方法等が適用できる。これは、本発明の重要構成要件である攪拌所要動力の制御により、分散剤をどのタイミングで仕込んでも重合安定性を確保できることによるが、

(a) 鹸化度が70～85%、平均重合度が1500～2500である部分鹸化ポリ酢酸ビニル、及び(b) 平均分子量が400～500万であるポリエチレンオキサイドを工程(2)の途中に仕込み、次いで(b) 鹸化度が33～70%、平均重合度が200～1000である部分鹸化ポリ酢酸ビニル、及び(c) 2重量%水溶液の20℃における粘度が20～20000mPa・secであるヒドロキシプロポキシメチルセルロースを工程(2)終了後に仕込むことにより、高生産性を維持しつつ目的とする品質改善、すなわち可塑剤の吸収能力向上及びフィッシュアイ低減に対してより一層著しい改良効果が発揮される。

【0022】部分鹸化ポリ酢酸ビニル(a)及びポリエチレンオキサイド(d)を工程(2)の途中に仕込む場合には、温水と並行して任意のタイミングで仕込むことが可能である。また、部分鹸化ポリ酢酸ビニル(b)及びヒドロキシプロポキシメチルセルロース(c)を工程(2)の終了後に仕込む場合も、これら分散剤は任意のタイミングで仕込むことが可能で、例えば温水仕込み終了直後に仕込む方法、工程(2)終了後昇温途中に仕込む方法、昇温を終了し所定重合温度に達してから仕込む方法等を適用できる。ただし、ここで仕込む部分鹸化ポリ酢酸ビニル(b)及びヒドロキシプロポキシメチルセルロース(c)は共に分散性が比較的高く、塩化ビニル系単量体に対する溶解度も比較的高いため、生成するPVC粒子内部の多孔性を高めるためには所定重合温度に達した後、遅くとも重合転化率が1%に達するまでには仕込むことが望ましい。

【0023】本発明における攪拌操作は工程(2)の開始とほぼ同時に開始する。攪拌翼は、タービン翼、傾斜パドル翼、ブルーマージン翼、ファウドラ翼等任意の形状のものをを用いることができる。

【0024】本発明における重合反応熱の除去方法は、従来の除熱方式例えばジャケットによる除熱、還流凝縮器による除熱、内部ジャケットによる除熱等を利用すれば良い。

【0025】また、本発明における重合開始剤は従来公知のものを使用すれば良いが、これらの開始剤のうち10時間半減期温度が30～65℃のものを1種又は2種以上使用するのが好ましい。このような重合開始剤としては、アセチルシクロヘキシルスルフォニルパーオキシド、2, 4, 4トリメチルペンチル-2-パーオキシネオデカノエート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エトキシエチル)パーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシビバレート、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド等の有機過酸化物系開始剤、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2, 4, -ジメチルバレロニトリル等のアゾ系開始剤を使用でき、これらは単独または2種以上組み合わせて用いることができる。さらにこれら開始剤は仕込み工程の任意のタイミングで仕込むことが可能である。

【0026】次に本発明に使用する単量体は塩化ビニルを主成分とする単量体であり、具体的には、塩化ビニル単量体単独、又は塩化ビニルを70重量%以上含有し、塩化ビニルと共重合可能な単量体との混合物である。塩化ビニルと共重合可能な単量体としては、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類、エチレン、プロピレン、イソブチルビニルエーテル等の α -オレフィン類、1-クロロプロピレン、2-クロロプロピレン等のクロル化オレフィン類、(メタ)アクリル酸メチル等の(メタ)アクリル酸エステル類、無水マレイン酸、アクリロニトリル、スチレン、塩化ビニリデン等が挙げられ、これらは単独で用いることも、2種以上組み合わせることも可能である。

【0027】さらに従来塩化ビニル系単量体の重合又は共重合に使用される重合度調節剤、連鎖移動剤、pH調節剤、ゲル化性改良剤、帯電防止剤、乳化剤、安定剤、スケール防止剤等やこれらの仕込方法も公知の技術をなんら支障なく任意に用いることができ、その使用量も従来公知の方法に従うことができる。

【0028】

【実施例】本発明をさらに具体的に説明するために、以下に実施例および比較例を示す。なお、以下の実施例では特にことわりのない限り「部」は重量部、「%」は重量%を表す。また以下の実施例では部分鹸化ポリ酢酸ビニル、ヒドロキシプロポキシメチルセルロース、ポリエチレンオキシド、をそれぞれPVA、HPMC、PEO、と略記する。また本実施例の水は全てイオン交換水を用いた。

【0029】以下の実施例、比較例で得られた塩化ビニル系樹脂の特性値は次の方法により測定し、その結果について、実施例は表1に、比較例は表2にまとめて示した。

(1) 平均粒子径、粒度分布

JIS K-6721に準拠し、42、60、80、1

00、120、145、200メッシュの篩を使用し、篩振とう器にて篩分けを行い、50%通過径をもって平均粒子径(μm)とした。また粒度分布は、各メッシュに残留した塩化ビニル系樹脂の重量を測定し、重量百分率にて表示した。このうち42メッシュ上に残留した樹脂の量は百分率に含めず粗粒分とし、200メッシュを通過した量はPASS分とした。

(2) 多孔度

米国AMINCO社製の水銀圧入式ポロシメーター(5-7118型)を用いて、絶対圧31～1011psi(ボア口径0.175～5.65 μm)の間で塩化ビニル系樹脂に圧入される水銀の容量を測定し、塩化ビニル系樹脂100gあたりの圧入水銀量(cc)を算出した。

(3) 可塑剤吸収性

容積20Lのスーパーミキサーに塩化ビニル系樹脂2000gと炭酸カルシウム500gを同時に投入し、内温30℃、1000rpmで1分間攪拌混合した後、直ちにアジピン酸系ポリエステル可塑剤1400gを1分間かけて投入した。これら一連の操作の間、ミキサーの攪拌トルク変化を攪拌機の電流値変化で検出するとともに、内温変化を検出した。可塑剤投入後一旦攪拌トルクが上昇し、可塑剤が樹脂に吸収されるに従って攪拌トルクが低下して一定となった時点ドライアップ点と判断した。可塑剤投入を開始した時点からこのドライアップ点までの時間を可塑剤吸収時間(分)、またドライアップ点での内温をドライアップ温度(℃)とした。

(4) フィッシュアイ

塩化ビニル系樹脂100部にアジピン酸系ポリエステル可塑剤60部、三塩基性硫酸鉛系安定剤3部、ステアリン酸0.5部、及びカーボンブラック0.1部を添加し十分攪拌混合した後、表面温度を150℃に調節した8インチロールに投入混練し、4分、6分、8分で厚み約0.3mmのロールシートを切り出した。採取したロールシート表面の面積25 cm^2 中に観察される透明粒子の数を計数して示した。

(実施例1) 攪拌機を付設した内容積2000Lのステンレス製重合器内に、鹸化度が74%、平均重合度が2000であるPVA(これをPVA1という)の3%水溶液8.25kg、鹸化度が56%、平均重合度が300であるPVA(これをPVA2という)0.165kg、メトキシ基含量が28モル%、ヒドロキシプロポキシ基含量が6モル%、2%水溶液の20℃における粘度が56 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ であるHPMCの2%水溶液2.75kg、平均分子量が450万であるPEOの0.5%水溶液4.4kgを水とともに仕込んだ。さらにジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートを濃度70%で溶解したイソパラフィン溶液0.393kgを仕込んだ。

【0030】重合器を密閉した後、内部を真空ポンプで脱気し、次いで塩化ビニル単量体550kgを仕込んだ。

だ。その後、塩化ビニル単量体の仕込み開始と同時に攪拌機を稼働し、攪拌所要動力が 0.14 kW/m^3 となるように回転数を調節した。

【0031】塩化ビニル単量体の仕込みが終了した後、予め真空ポンプで脱気後 60°C に温度調節した温水を、水の総仕込み量が 743 kg となるように仕込んだ。温水の仕込み途中、温水の仕込み量が所定量の 60% に達した時点で攪拌所要動力が 1.1 kW/m^3 となるように回転数を調節した。温水仕込み終了後、直ちに外部ジャケットにより重合器内温を 51.5°C に昇温して内温をこの温度に維持し、重合器内圧が定常圧より 1.5 kg/cm^2 低下した時点で重合を停止し、未反応単量体を回収して重合を終了した。得られたスラリーを脱水、乾燥して塩化ビニル重合体を得、各種特性値の測定に供した。

(実施例2) 実施例1と同じ重合器内に、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートを濃度 70% で溶解したイソパラフィン溶液 0.393 kg を仕込んで重合器を密閉した後、内部を真空ポンプで脱気した。次いで塩化ビニル単量体 550 kg を仕込むと同時にブルーマーゼン翼を取り付けた攪拌機を稼働し、攪拌所要動力が 0.14 kW/m^3 となるように回転数を調節した。塩化ビニル単量体の仕込みが終了した後、予め真空ポンプで脱気後 60°C に温度調節した温水を仕込み始め、これとほぼ同時に実施例1と同量のPVA1水溶液及びPEO水溶液を順に仕込んだ。温水の仕込み量が所定量の 60% に達した時点で攪拌所要動力が 1.1 kW/m^3 となるように回転数を調節した。

【0032】次いで温水の仕込みが終了した後、直ちに予め混合しておいた実施例1と同量のPVA2及びHPMCを順に仕込んだ。一連の操作で、水の総仕込み量は 743 kg となるよう調節した。以下実施例1と同様に、外部ジャケットにより重合器内温を 51.5°C に昇温して内温をこの温度に維持し、重合器内圧が定常圧より 1.5 kg/cm^2 低下した時点で重合を停止し、未反応単量体を回収して重合を終了した。得られたスラリーを脱水、乾燥して塩化ビニル重合体を得、各種特性値の測定に供した。

(比較例1) 塩化ビニル単量体の仕込み開始とほぼ同時に攪拌所要動力 1.1 kW/m^3 で攪拌を開始し、以下この攪拌所要動力を変化させることなく実施した以外は実施例1と同じ方法で重合を開始したが、内温が 51.5°C に達してから 110 分経過した時点で内温が上昇し、さらに制御が困難となったため重合を中止した。

(比較例2) 温水の仕込み量が所定量の 60% に達した時点で攪拌所要動力を 0.70 kW/m^3 となるように回転数を調節した以外は実施例1と同じ方法で塩化ビニル重合体を得、各種特性値の測定に供した。

(実施例3) 予め混合しておいたPVA2及びHPMCを、昇温後内温が 51.5°C に達した時点で仕込んだ以外は実施例2と同じ方法で塩化ビニル重合体を得、各種特性値の測定に供した。

(比較例3) 温水の仕込み量が所定量の 60% に達するまでの攪拌所要動力を 0.07 kW/m^3 となるように回転数を調節した以外は実施例1と同じ方法で塩化ビニル重合体を得、各種特性値の測定に供した。

(比較例4) 温水の仕込み量が所定量の 40% に達した時点で攪拌所要動力が 1.1 kW/m^3 となるように回転数を調節した以外は実施例1と同じ方法で重合を開始したが、内温が 51.5°C に達してから 100 分経過した時点で内温が上昇し、さらに制御が困難となったため重合を中止した。

(比較例5) 塩化ビニル単量体の仕込みが終了した後、予め真空ポンプで脱気後 35°C に温度調節した温水を用いる以外は実施例1と同じ方法で塩化ビニル重合体を得、各種特性値の測定に供した。

(比較例6) 塩化ビニル単量体の仕込みが終了した後、予め真空ポンプで脱気後 90°C に温度調節した温水を用いる以外は実施例1と同じ方法で重合を開始したが、内温が 51.5°C に達してから 80 分経過した時点で内温が上昇し、さらに制御が困難となったため重合を中止した。

【0033】表1、表2より、本発明の実施例ではいずれも昇温時間を短縮した上でもなお可塑剤の吸収性に優れ、かつポリエステル配合でのフィッシュアイも少ないことがわかる。

【0034】
【発明の効果】このように本発明の方法で得られる塩化ビニル系樹脂は可塑剤の吸収能力に優れかつフィッシュアイが少ないため、特に軟質用途向けとして好適に使用することができ、従ってその工業的価値はすこぶる大きいものである。

【0035】

【表1】

表1 実施例一覧表

		実施例1	実施例2	実施例3
PVA1仕込み時期		初期一括	温水途中	温水途中
PVA2仕込み時期		初期一括	昇温開始時	昇温終了時
HPMC仕込み時期		初期一括	昇温開始時	昇温終了時
PEO仕込み時期		初期一括	温水途中	温水途中
温水温度 (°C)		60	60	60
攪拌変更時温水仕込み量 (wt%)		60	60	60
初期攪拌所要動力 (kW/m ²)		0.14	0.14	0.14
後期攪拌所要動力 (kW/m ²)		1.1	1.1	1.1
昇温所要時間 (分)		18	18	17
平均粒子径 (μm)		117	121	122
粒度分布	粗粒分 (%)	0	0	0
	60メッシュ (%)	0	0	0
	80メッシュ (%)	1	2	2
	100メッシュ (%)	15	16	16
	120メッシュ (%)	20	24	26
	145メッシュ (%)	35	37	39
	200メッシュ (%)	28	21	17
	PASS分 (%)	1	0	0
多孔度 (cc/100g樹脂)		29.4	29.1	29.2
可塑剤吸収時間 (分)		5.8	6.1	6.0
ドライアップ温度 (°C)		72	74	73
ポリエステル配合 フィッシュアイ個数 (個/25cm ²)	4分	240	160	170
	6分	22	18	20
	8分	2	1	1

[0036]

[表2]

表2 比較例一覧表

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
PVA1仕込み時期		初期一括	初期一括	初期一括	初期一括	初期一括	初期一括
PVA2仕込み時期		初期一括	初期一括	初期一括	初期一括	初期一括	初期一括
HPMC仕込み時期		初期一括	初期一括	初期一括	初期一括	初期一括	初期一括
PEO仕込み時期		初期一括	初期一括	初期一括	初期一括	初期一括	初期一括
温水温度 (°C)		60	60	60	60	35	90
攪拌変更時温水仕込み量 (wt%)		60	60	60	40	60	60
初期攪拌所要動力 (kW/m ²)		1.1	0.14	0.07	0.14	0.14	0.14
後期攪拌所要動力 (kW/m ²)		1.1	0.70	1.1	1.1	1.1	1.1
昇温所要時間 (分)		17	19	19	18	38	0
平均粒子径 (μm)		—	159	118	—	119	—
粒度分布	粗粒分 (%)	—	2	0	—	0	—
	60メッシュ (%)	—	4	1	—	1	—
	80メッシュ (%)	—	25	2	—	2	—
	100メッシュ (%)	—	28	15	—	14	—
	120メッシュ (%)	—	25	20	—	21	—
	145メッシュ (%)	—	13	35	—	34	—
	200メッシュ (%)	—	3	23	—	27	—
	PASS分 (%)	—	0	4	—	1	—
多孔度 (cc/100g樹脂)		—	30.5	28.0	—	29.7	—
可塑剤吸収時間 (分)		—	6.0	8.0	—	6.2	—
ドライアップ温度 (°C)		—	72	76	—	73	—
ポリエステル配合 フィッシュアイ個数 (個/25cm ²)	4分	—	3500	400	—	260	—
	6分	—	420	36	—	25	—
	8分	—	60	6	—	1	—

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J011 JA06 JA07 JA08 JA10 JB02
 JB04 JB06 JB09 JB26
 4J100 AA02Q AA03Q AB02Q AC02Q
 AC03P AC04Q AE06Q AG02Q
 AG04Q AK32Q AL03Q AM02Q
 CA01 CA04 FA02 FA03 FA21
 FA30 FA35 FA41 FA47